

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08F 279/04, C08L 55/02, 25/12, 33/20</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/54238</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	3. Dezember 1998 (03.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/02919</b> (22) Internationales Anmeldedatum: <b>18. Mai 1998 (18.05.98)</b> (30) Prioritätsdaten: <b>197 22 791.0 30. Mai 1997 (30.05.97) DE</b> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</b> (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>EICHENAUER, Herbert [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Strasse 3, D-41539 Dormagen (DE). KRÜGER, Peter [DE/DE]; Tempelhofer Strasse 60, D-51375 Leverkusen (DE). LEITZ, Edgar [DE/DE]; Herrenweg 25, D-41541 Dormagen (DE). STARATSCHEK, Harry [DE/DE]; Im Wirtskamp 13, D-51069 Köln (DE).</b> (74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</b>		(81) Bestimmungsstaaten: <b>AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b>  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist: Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: <b>ABS MOLDING MATERIALS WITH ENHANCED WORKING PROPERTIES</b>			
(54) Bezeichnung: <b>ABS-FORMMASSEN MIT VERBESSERTER VERARBEITBARKEIT</b>			
(57) Abstract  The invention relates to thermoplastic resin BAS-type molding materials characterized in that the polymer constituent which is soluble in dichloromethane has an average incorporated acrylonitrile structural unit content (c <sub>50</sub> valence) of $\geq 28$ wt. % and an incorporated acrylonitrile chemical distribution (c <sub>90</sub> -c <sub>10</sub> valence) of $\geq 5$ wt. %.			
(57) Zusammenfassung  Thermoplastharz-Formmassen vom ABS-Typ, dadurch gekennzeichnet, daß der in Dichlormethan lösliche Polymeranteil einen mittleren Gehalt (c <sub>50</sub> -Wert) an eingebauten Acrylnitril-Struktureinheiten von $\geq 28$ Gew.-% und eine chemische Verteilung des eingebauten Acrylnitrils (c <sub>90</sub> -c <sub>10</sub> -Wert) $\geq 5$ Gew.-% aufweist.			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**ABS-Formmassen mit verbesserter Verarbeitbarkeit**

Thermoplastharze von ABS-Typ werden seit vielen Jahren zur Herstellung von Formteilen aller Art eingesetzt (siehe z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 21, Seiten 652-653, VCH, Weinheim, 1992).

Eine gebräuchliche Verarbeitungsform für solche Thermoplastharze stellt neben dem Spritzgießen das Extrudieren dar, wobei sich häufig an den Extrusionsschritt (z.B. Herstellung von Platten) ein Tiefziehschritt (Herstellung dreidimensionaler Formkörper) anschließt.

Eine Anforderung, die an zur Extrusions- und Tiefziehverarbeitung verwendete Materialien gestellt wird, ist eine gute Schmelzeelastizität bei Erhalt guter Oberflächenqualität sowie guter mechanischer Eigenschaften (z.B. Zähigkeit) der tiefgezogenen Teile.

Außerdem ist ein wichtiger Punkt, daß die geeigneten Materialien einfach zugänglich (Herstellung ohne großen technischen Aufwand) und nicht kompliziert aufgebaut sind (keine schwer zugänglichen oder teuren Komponenten).

Es wurden nun Thermoplastharz-Formmassen vom ABS-Typ gefunden, die die geforderten Eigenschaften besitzen bzw. die genannten Anforderungen erfüllen, indem sie einen speziellen Gehalt an eingebautem Acrylnitril und insbesondere eine spezielle chemische Verteilung des eingebauten Acrylnitril aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind Thermoplastharz-Formmassen vom ABS-Typ, dadurch gekennzeichnet, daß der in Dichlormethan lösliche Polymeranteil einen mittleren Gehalt ( $c_{50}$ -Wert) an eingebauten Acrylnitril-Struktureinheiten von  $\geq 28$  Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 32 bis 35 Gew.-% und eine chemische Verteilung des darin eingebauten Acrylnitrils ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert)  $\geq 5$ , vorzugsweise 6 bis 25, besonders bevorzugt 7,5 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 15 Gew.-% aufweist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Formmassen vom ABS-Typ, enthaltend mindestens eine Polymerkomponente ausgewählt aus

A) einem Pfropfkautschuk hergestellt durch Polymerisation von

5 A1) 25 bis 70 Gew.-Teilen, vorzugsweise 35 bis 65 Gew.-Teilen, eines oder mehrerer Monomerer, wobei Acrylnitril als Monomerkomponente enthalten sein muß, auf

10 A2) 30 bis 75 Gew.-Teile, vorzugsweise 35 bis 65 Gew.-Teile, einer oder mehrerer Kautschukgrundlagen mit einer Glasübergangstemperatur  $\leq 0^{\circ}\text{C}$  mit einem mittleren Gehalt ( $c_{50}$ -Wert) an in der Pfropfhülle eingebauten Acrylnitril-Einheiten von  $\geq 30$  Gew.-%, vorzugsweise 31 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 32 bis 35 Gew.-% (jeweils bezogen auf die gesamte Pfropfhülle) und einer chemischen Verteilung des darin eingebauten Acrylnitrils ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert)  $\geq 5$ , vorzugsweise 6 bis 25, besonders bevorzugt 7,5 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 15 Gew.-% und

20 B) einem kautschukfreien thermoplastischen Vinylharz, erhalten durch radikalische Polymerisation von Acrylnitril und Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit einem mittleren Gehalt ( $c_{50}$ -Wert) an eingebauten Acrylnitril-Einheiten von  $\geq 28$  Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-%, und besonders bevorzugt 32 bis 35 Gew.-% und einer chemischen Verteilung des im Polymerharz eingebauten Acrylnitrils ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert) von  $\geq 5$ , vorzugsweise 6 bis 25, besonders bevorzugt 7,5 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 25 15 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine verbesserte Verarbeitbarkeit durch Extrudieren und Tiefziehen im Vergleich zu bekannten Formmassen vom ABS-Typ aus.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße ABS-Formmassen sind solche, die neben üblichen Pfropfkautschuken die Thermoplastharzkomponente B in Anteilen von 35 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 80 Gew.-% enthalten.

5      Pfropfkautschuke A) im Sinne der Erfindung sind die bei der Pfropfpolymerisation von Monomeren A.1) in Gegenwart von Kautschuk A.2) entstandenen Produkte, wobei die oben genannte chemische Verteilung des eingebauten Acrylnitrils eingehalten werden muß.

10      Monomere A.1) sind vorzugsweise Gemische aus

A.1.1) 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

15

A.1.2) 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und gegebenenfalls (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenylmaleinimid).

20

Bevorzugte Monomere A.1.1) sind Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere A.1.2) sind Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleinimid und Methylmethacrylat, wobei Acrylnitril notwendigerweise als eine Monomerkomponente bei der Pfropfpolymerisation eingesetzt werden muß.

25

Besonders bevorzugte Monomere sind A.1.1) Styrol und A.1.2) Acrylnitril.

30

Für die Pfropfpolymerisate A) geeignete Kautschukgrundlagen A.2) sind beispielsweise Dienkautschuke, EPM- und EPDM-Kautschuke, also aus Ethylen/Propylen und

- 4 -

gegebenenfalls kleinen Mengen eines nichtkonjugierten Diens (wie Norbornen, Norbornadien), Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke sofern diese Kautschuke in Emulsionsform vorliegen.

5      Bevorzugte Kautschukgrundlagen A.2) sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß A.1.1) und A.1.2)), mit der Maßgabe, daß ihre Glasübergangstemperaturen unterhalb 0°C liegen.

10

Besonders bevorzugt werden reiner Polybutadienkautschuk sowie Butadien/Styrol-Copolymer-Kautschuke und Butadien/Acrylnitril-Copolymer-Kautschuke.

15

Weitere besonders geeignete Kautschukgrundlagen A.2) sind Acrylatkautschuke, vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-% (bezogen auf A.2) anderen polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester, Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester, wie Chlorethylacrylat sowie

20      Mischungen dieser Monomeren.

25

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

30

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

- 5 Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage A.2).

- 10 Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage A.2) zu beschränken.

- 15 Bevorzugte „andere“ polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage A.2) dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl-ether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage A.2) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 50 Gew.-% aufweisen.

- 20 Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß A.2) sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 361 539 beschrieben werden.

- 25 Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage A.2) beträgt 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 45 bis 85 Gew.-% (gemessen nach der Drahtkäfigmethode in Toluol, vgl. Houben- Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

- 30 Der mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  der Kautschukgrundlage A.2) beträgt im allgemeinen 100 bis 600 nm, vorzugsweise 150 bis 500 nm und besonders bevorzugt 200 bis 400 nm.

Dabei ist der mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugemessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid Z. u. Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796) bestimmt werden.

5

Die Pfropfkautschuke A werden vorzugsweise durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt.

10

Bei der Herstellung der Pfropfkautschuke A können die üblicherweise als Molekulargewichtsregler eingesetzten Verbindungen wie z.B. Mercaptane oder Terpinolen oder dimeres  $\alpha$ -Methylstyrol verwendet werden.

15

Als Emulgatoren sind praktisch alle Emulgatortypen (anionische, kationische und nichtionische Emulgatoren) geeignet, bevorzugt werden anionische Emulgatoren eingesetzt.

20

Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze langkettiger Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Kaliumoleat, Salze der disproportionierten Abietinsäure, Salze langkettiger Benzolsulfonate, Salze langkettiger Sulfonsäuren, z.B. die Natriumsalze von  $C_9$ - $C_{18}$ -Alkylsulfonsäure-Gemischen und Salze von Dicarbonsäuren auf Basis cyclischer Kohlenwasserstoffgerüste gemäß DE-OS 3 639 904 und DE-OS 3 913 509.

25

Als Reaktionstemperaturen können beliebig solche Temperaturen gewählt werden, bei denen die eingesetzten Initiatorverbindungen in ausreichendem Maße Radikale zur Auslösung und Aufrechterhaltung der Polymerisationsreaktion liefern. Dieser Temperaturbereich liegt etwa zwischen 30°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 45°C und 100°C und besonders bevorzugt zwischen 50 und 90°C.

30

Als Initiatoren kommen bei der Herstellung von A) und B) alle als Radikalbildner fungierende Substanzen in Betracht. Beispiele hierfür sind anorganische und organische Peroxide, z.B.  $H_2O_2$ , Di-tert.-Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclo-



hexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Azoinitiatoren wie z.B. Azobisisobutyronitril, anorganische Persalze wie Ammonium-, Natrium- oder Kaliumpersulfat, Kaliumperphosphat, Natriumperborat sowie Redox-Systeme, die sich aus einem in der Regel organischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel zusammensetzen, wobei vorzugsweise im Reaktionsmedium zusätzlich Schwermetall-  
5 ionen vorhanden sind (siehe H. Logemann in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1, S. 263-297).

Bevorzugte Initiatoren sind Ammonium-, Natrium- oder Kaliumpersulfat sowie Redoxsysteme aus einem organischen Peroxid und einem organischen Reduktionsmittel. Besonders bevorzugte Initiatoren sind Kaliumpersulfat oder Redoxsysteme aus Cumolhydroperoxid und/oder tert.-Butylhydroperoxid und Ascorbinsäure und/oder Ascorbinsäuresalz.

Der erfindungsgemäß notwendige nicht homogene Einbau der Acrylnitrilmonomereinheiten in die Pflöpfungshülle (breite chemische Verteilung) ist im Prinzip bekannt. Er kann z.B. dadurch erzielt werden, daß bei der Pflöpfungpolymerisationsreaktion nicht während der gesamten Reaktionszeit der aufgrund der Copolymerisationsparameter für einen homogenen Aufbau notwendige Wert für das Monomerenverhältnis eingehalten wird.  
20

Die kautschukfreie thermoplastische Vinylharzkomponente B) umfaßt ein oder mehrere durch radikalische Polymerisation von Monomerenmischungen aus Styrol und Acrylnitril,  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril oder aus Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Acrylnitril erhaltene speziell aufgebaute Polymerisate, wobei diese weitere Comonomere in untergeordneten Mengen (bis zu ca. 15 Gew.-%) enthalten können.  
25

Geeignete derartige Monomere sind beispielsweise Acrylsäure( $C_1$ - $C_8$ )-alkylester (z.B. n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat), Methacrylsäure( $C_1$ - $C_8$ )-alkylester (z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), ungesättigte Carbonsäuren einschließlich ihrer Derivate (wie Anhydride oder Imide) (z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleinimid).  
30

Zur Erzielung der erfindungsgemäßen Verbesserung der Verarbeitbarkeit durch Extrudieren und Tiefziehen muß die thermoplastische Vinylharzkomponente B) einen speziellen Aufbau im Hinblick auf die chemische Einheitlichkeit dahingehend aufweisen, daß die Acrylnitrilmonomereinheiten nicht homogen eingebaut sind, sondern  
5 die Harze eine breite chemische Verteilung aufweisen.

Derartig aufgebaute Vinylharze sind im Prinzip bekannt. Sie werden z.B. dann erhalten, wenn bei der Polymerisation der Harze nicht während der gesamten Reaktionszeit  
10 der aufgrund der Copolymerisationsparameter für einen homogenen Aufbau notwendige Wert für das Monomerenverhältnis eingehalten wird.

Erfindungsgemäß besonders gut geeignete Vinylharze B) sind solche, bei deren Herstellung die Monomeren Styrol (a) und Acrylnitril (b) bzw.  $\alpha$ -Methylstyrol (a) und Acrylnitril (b) bzw. Styrol (a) und  $\alpha$ -Methylstyrol (a) und Acrylnitril (b) so in die Reaktionszone mindestens eines Reaktors dosiert werden, daß im Verlauf der Co-  
15 bzw. Terpolymerisationsreaktion das Gewichtsverhältnis (a) : (b) einen ansteigenden oder einen abfallenden Wert, jedoch keinen konstanten Wert, annimmt.

Erfindungsgemäß geeignete Harze weisen vorzugsweise einen mittleren Gehalt ( $c_{50}$ -Wert) an eingebauten Acrylnitril-Struktureinheiten von  $\geq 30$  Gew.-%, vorzugsweise 31 bis 40 Gew.-%, und besonders bevorzugt 32 bis 35 Gew.-% sowie eine solche chemische Verteilung des im Polymerharz eingebauten Acrylnitrils auf, daß ein ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert (( $c_{90}$  minus  $c_{10}$ )) von  $\geq 5$ , vorzugsweise 6 bis 25, besonders bevorzugt 7,5 bis  
20 20 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 15 Gew.-% resultiert.

Dabei bedeutet der  $c_{50}$ -Wert den Acrylnitrilgehalt im Polymeren (in Gew.-%), oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Acrylnitrilmenge eingebaut sind.

Entsprechend bedeutet der  $c_{90}$ -Wert den Acrylnitrilgehalt im Polymeren, oberhalb und unterhalb dessen 90 Gew.-% der Acrylnitrilmenge eingebaut sind.  
30

Die Bestimmung dieser Werte kann mittels HPLC mit Gradientenelution (siehe z.B. G. Glöckner : Gradient HPLC of Copolymers and Chromatographic Cross-Fractionating, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1991) erfolgen.

- 5 Neben der hier beschriebenen chemischen Uneinheitlichkeit besitzen die Vinylpolymerisatharze B) vorzugsweise mittlere Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) von 20 000 bis 500 000, vorzugsweise von 50 000 bis 400 000 und besonders bevorzugt von 60 000 bis 300 000.
- 10 Die Herstellung der Vinylharze B) kann prinzipiell nach allen Verfahren der radikalischen Polymerisation wie Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation erfolgen.
- 15 Das Gewichts-Verhältnis A : B ist 2 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 2. Höhere Verhältnisse A : B führen zu nicht ausreichendem Fließverhalten und verringerter Steifigkeit, während niedrigere Verhältnisse A : B als 1 : 4 eine unbefriedigende Kältezähigkeit bewirken.

- 20 Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüber hinaus weitere bekannte Zusätze in den üblichen bzw. notwendigen Mengen enthalten. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien hier genannt Stabilisatoren (z.B. sterisch gehinderte Phenole und Thioether oder Phosphitverbindungen als Synergisten), übliche Pigmente (Ruß, Metalloxide etc.), Entformungsmittel (z.B. Pentaerythrittrastearat), Fließhilfsmittel (Ethylen-diaminbisstearylamid), Füll- und Verstärkungsstoffe (z.B. Glas- und Kohlefasern),
- 25 Flammenschutzmittel (z.B. Tetrabrombisphenol A), Antitropfmittel (z.B. Tetrafluorethylenpolymerisate) und Antistatika (z.B. Polyalkylenether).

- 30 Die erfindungsgemäßen Formmassen können hergestellt werden, indem man die Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise bei 200 bis 260°C, in üblichen Vorrichtungen wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert. Die erfin-

- 10 -

dungsgemäßen Formmassen eignen sich besonders zur Herstellung von Teilen durch Extrudieren (z.B. Platten und Folien) und anschließendes Tiefziehen.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der beschriebenen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern durch Extrusion und durch Tiefziehen.

## Beispiele

### 1. Bestandteile

5      A.I.    Pfropfkautschuk hergestellt durch Emulsionspolymerisation von 30,6 Gew.-  
Teilen Styrol und 14,4 Gew.-Teilen Acrylnitril in Gegenwart von 55 Gew.-  
Teilen (gerechnet als Feststoff) eines nach üblichem Verfahren hergestellten  
Polybutadienlatex (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} = 423$  nm, Gelgehalt =  
81 Gew.-%) mit 0,5 Gew.-Teilen Kaliumpersulfat als Initiator, wobei die  
10      Monomeren innerhalb von 4 Stunden so zum Kautschuklatex zudosiert  
werden, daß die Styrol-Dosierung gleichmäßig kontinuierlich (jeweils 25 %  
der Gesamtmenge pro Stunde) und die Acrylnitril-Dosierung abfallend (40 %  
der Gesamtmenge in der ersten Stunde, 30 % der Gesamtmenge in der zweiten  
Stunde, 20 % der Gesamtmenge in der dritten Stunde und 10 % der Gesamt-  
15      menge in der vierten Stunde) erfolgen.  
Mittlerer Gehalt an Acrylnitril-Einheiten im Dichlormethan-löslichen Polymer-  
anteil ( $c_{50}$ -Wert) = 32,1 Gew.-%,  
chemische Verteilung des eingebauten Acrylnitrils ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert) =  
12,4 Gew.-%).

20

### A.II. (Vergleich) :

Pfropfkautschuk hergestellt durch Emulsionspolymerisation von 30,6 Gew.-  
Teilen Styrol und 14,4 Gew.-Teilen Acrylnitril in Gegenwart von 55 Gew.-  
Teilen (gerechnet als Feststoff) eines nach üblichem Verfahren hergestellten  
25      Polybutadienlatex (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} = 423$  nm, Gelgehalt =  
81 Gew.-%) mit 0,5 Gew.-Teilen Kaliumpersulfat als Initiator, wobei die  
Monomeren innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig kontinuierlich zum Kaut-  
schuklatex zudosiert werden (25 % der Gesamtmenge Styrol und Acrylnitril  
jeweils in der ersten, zweiten, dritten und vierten Stunde).  
30      Mittlerer Gehalt an Acrylnitril-Einheiten im Dichlormethan-löslichen Polymer-  
anteil ( $c_{50}$ -Wert) = 32,0 Gew.-%,

chemische Verteilung des eingebauten Acrylnitrils ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert) = 3,2 Gew.-%).

5 B.I. Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol : Acrylnitril-Gewichtsverhältnis 68 : 32 und einem mittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_w \approx 110\,000$ , hergestellt durch Emulsionspolymerisation, wobei innerhalb von 4 Stunden in der ersten Stunde 17 Gew.-Teile Styrol und 12,8 Gew.-Teile Acrylnitril, innerhalb der zweiten Stunde 17 Gew.-Teile Styrol und 9,6 Gew.-Teile Acrylnitril, innerhalb der dritten Stunde 17 Gew.-Teile Styrol und 6,4 Gew.-Teile Acrylnitril und innerhalb der vierten Stunde 17 Gew.-Teile Styrol und 3,2 Gew.-Teile Acrylnitril unter Verwendung von Kaliumpersulfat ( $K_2S_2O_8$ ) als Initiator polymerisiert werden.

Mittlerer Gehalt an Acrylnitril-Struktureinheiten gemessen an einer Dichlormethan-Lösung ( $c_{50}$ -Wert) = 31,9 Gew.-%,  
15 chemische Verteilung des eingebauten Acrylnitrils ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert) = 13,7 Gew.-%).

B.II. (Vergleich) :

20 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol : Acrylnitril-Gewichtsverhältnis 68 : 32 und einem mittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_w \approx 112\,000$ , hergestellt durch Emulsionspolymerisation, wobei innerhalb von 4 Stunden jeweils gleichmäßig 17 Gew.-Teile Styrol und 8 Gew.-Teile Acrylnitril unter Verwendung von Kaliumpersulfat ( $K_2S_2O_8$ ) als Initiator polymerisiert werden.  
(Mittlerer Gehalt an Acrylnitril-Struktureinheiten gemessen an einer Dichlormethan-Lösung ( $c_{50}$ -Wert) = 32,0 Gew.-%, chemische Verteilung des eingebauten Acrylnitrils ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert) = 2,2 Gew.-%).

2. Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen und der Vergleichsformmassen

30

Die Komponenten A und B werden in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen zusammen mit Additiven (2 Gew.-Teile Pentaerythrittrastearat und 0,1 Gew.-Teile

Silikonöl, jeweils pro 100 Gew.-Teile A + B) in einem Innenkneteter bei Temperaturen zwischen 180 und 230°C aufgeschmolzen und homogenisiert.

Aus den Granulaten werden Platten hergestellt.

- 5 Da für eine gute Tiefziehfähigkeit von ABS-Formmassen eine hohe Schmelzelastizität (entsprechend einem niedrigen Verlustfaktor  $\tan \delta$ ) notwendig ist, kann das Tiefziehverhalten durch Bestimmung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  bei niedrigen Frequenzen (entsprechend einer beim Tiefziehen auftretenden niedrigen Schergeschwindigkeit) bei einer Temperatur von 170°C ermittelt werden (Gerät : RDA II der Firma Rheometrics, Platte/Platte-Anordnung).
- 10

Von einigen Produkten werden zusätzlich extrudierte Platten (30 cm x 26 cm) zu einem Paraboloid tiefgezogen, wobei die Tiefziehfähigkeit und die Beschaffenheit der Oberfläche beurteilt wird.

15

Die Mechanik wird durch das Verhalten bei Schlageinwirkung beurteilt.

- Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, weisen nur die erfindungsgemäßen Formmassen bei niedrigen Frequenzen ( $\omega = 0,02$  rad/sec) einen für eine gute Tiefziehfähigkeit benötigten niedrigen Verlustfaktor  $\tan \delta$  auf, praktisches Tiefziehverhalten und Oberflächenqualität der hergestellten Paraboloide sind für die erfindungsgemäßen Formmassen sehr gut.
- 20

Die Tiefziehbarkeit und die Oberfläche der tiefgezogenen Teile werden wie folgt bewertet :

25

++ sehr gut

+ gut

o mittel

- schlecht

30

— sehr schlecht

**Tabelle 1 :****Zusammensetzungen der untersuchten Formmassen**

Beispiele	A.I. (Gew.-Teile)	A.II. (Gew.-Teile)	B.I. (Gew.-Teile)	B.II. (Gew.-Teile)
1	40	—	60	—
2	40	—	—	60
3	—	40	60	—
4 (Vergleich)	—	40	—	60
5	30	—	70	—
6	—	30	70	—
7 (Vergleich)	—	30	—	70

5

**Tabelle 2 :****Beurteilung der Formmassen**

10

Beispiel	$\tan \delta$ bei $\omega = 0,02$ rad/sec	Verhalten beim Tiefziehen	Oberflächenquali- tät des tiefge- zogenen Teils	Verhalten bei Schlag- einwirkung
1	1,1	++	++	zäh
2	1,4	++	++	zäh
3	1,2	++	++	zäh
4(Vergleich)	1,9	o	n.g.	zäh
5	1,5	++	++	zäh
6	1,6	+	++	zäh
7(Vergleich)	2,3	-	n.g.	zäh

n.g. = nicht gemessen



**Patentansprüche**

- 1.) Thermoplastharz-Formmassen vom ABS-Typ, dadurch gekennzeichnet, daß  
der in Dichlormethan lösliche Polymeranteil einen mittleren Gehalt ( $c_{50}$ -Wert)  
an eingebauten Acrylnitril-Struktureinheiten von  $\geq 28$  Gew.-% und eine  
chemische Verteilung des eingebauten Acrylnitrils ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert)  $\geq 5$  Gew.-%  
aufweist.
- 2.) Thermoplastharz-Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß der in Dichlormethan lösliche Polymeranteil einen mittleren Gehalt ( $c_{50}$ -  
Wert) an eingebauten Acrylnitril-Struktureinheiten von  $\geq 30$  bis 40 Gew.-%  
und eine chemische Verteilung des eingebauten Acrylnitrils ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert) von  
6 bis 25 aufweist.
- 3.) Thermoplastharz-Formmassen vom ABS-Typ gemäß Anspruch 1, enthaltend  
mindestens eine Polymerkomponente ausgewählt aus A) einem  
Pfropfkautschuk hergestellt durch Polymerisation von
- A1) 25 bis 70 Gew.-Teilen eines oder mehrerer Monomerer, wobei  
Acrylnitril als Monomerkomponente enthalten sein muß, auf
- A2) 30 bis 75 Gew.-Teile einer oder mehrerer Kautschukgrundlagen mit  
einer Glasübergangstemperatur  $\leq 0^\circ\text{C}$  mit einem mittleren Gehalt ( $c_{50}$ -  
Wert) an in der Pfropfhülle eingebauten Acrylnitril-Einheiten von  
 $\geq 30$  Gew.-%, (jeweils bezogen auf die gesamte Pfropfhülle) und einer  
chemischen Verteilung des darin eingebauten Acrylnitrils ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert)  
von  $\geq 5$   
und
- B) einem kautschukfreien thermoplastischen Vinylharz erhalten durch  
radikalische Polymerisation einer Monomerenkombination aus Acryl-  
nitril und Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit einem mittleren Gehalt

( $c_{50}$ -Wert) an eingebauten Acrylnitril-Struktureinheiten von  $\geq 28$  Gew.-% und einer chemischen Verteilung des im Polymerharz eingebauten Acrylnitrils ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert) von  $\geq 5$ .

5      4.)      Thermoplastharz-Formmassen vom ABS-Typ gemäß Anspruch 3, enthaltend mindestens eine Polymerkomponente ausgewählt aus

A)      einem Pfropfkautschuk hergestellt durch Polymerisation von

10      A1)      35 bis 65 Gew.-Teilen eines oder mehrerer Monomere, wobei Acrylnitril als Monomerkomponente enthalten sein muß, auf

15      A2)      35 bis 65 Gew.-Teile einer oder mehrerer Kautschukgrundlagen mit einer Glasübergangstemperatur  $\leq 0^\circ\text{C}$  mit einem mittleren Gehalt ( $c_{50}$ -Wert) an in der Pfropfhülle eingebauten Acrylnitril-Struktureinheiten von 31 bis 40 Gew.-%, (jeweils bezogen auf die gesamte Pfropfhülle) und einer chemischen Verteilung des darin eingebauten Acrylnitrils ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert) von 6 bis 25 und

20

B)      einem kautschukfreien thermoplastischen Vinylharz erhalten durch radikalische Polymerisation einer Monomerenkombination aus Acrylnitril und Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit einem mittleren Gehalt ( $c_{50}$ -Wert) an eingebauten Acrylnitril-Struktureinheiten von 30 bis 25 40 Gew.-% und einer chemischen Verteilung des im Polymerharz eingebauten Acrylnitrils ( $c_{90}$ - $c_{10}$ -Wert) von 6 bis 25.

25

5.)      Thermoplastharz-Formmassen vom ABS-Typ gemäß Anspruch 3, enthaltend 10 bis 65 Gew.-% eines Pfropfkautschuks und 90 bis 35 Gew.-% mindestens 30 einer kautschukfreien Vinylharzkomponente B).

- 6.) Formmassen gemäß Anspruch 3, worin A1) ein Gemisch aus Styrol und Acrylnitril ist.
- 5 7.) Formmassen gemäß Anspruch 3, worin A2) ausgewählt ist aus Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymer-Kautschuk und Butadien/Acrylnitril-Copolymer-Kautschuk.
- 8.) Formmassen gemäß Anspruch 3, worin B) ein Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril ist.
- 10 9.) Verwendung von Formmassen gemäß Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung tiefgezogener Formteile aus extrudierten Platten.
- 15 10.) Durch Tiefziehen erhaltene Formkörper aus den Formmassen gemäß Ansprüchen 1 bis 8.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/02919

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F279/04 C08L55/02 C08L25/12 C08L33/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 415 708 A (MATSUMURA SHOICHI ET AL) 15 November 1983 see claim 1	1
A	US 4 478 982 A (MATSUMURA SHOICHI ET AL) 23 October 1984 see claim 1	1
A	US 4 120 851 A (CHI HENRY K ET AL) 17 October 1978 see claims 1,19	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 063 (C-099), 22 April 1982 & JP 57 005710 A (SUMITOMO NAUGATUCK CO LTD), 12 January 1982 see abstract	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 1998

Date of mailing of the international search report

06/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02919

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4415708 A	15-11-1983	JP 1300963 C	14-02-1986
		JP 55092716 A	14-07-1980
		JP 59037006 B	07-09-1984
		GB 2044782 A,B	22-10-1980
US 4478982 A	23-10-1984	JP 1311002 C	11-04-1986
		JP 55092717 A	14-07-1980
		JP 59037007 B	07-09-1984
		GB 2044276 A,B	15-10-1980
US 4120851 A	17-10-1978	AU 520512 B	04-02-1982
		AU 3910778 A	28-02-1980
		BE 869874 A	21-02-1979
		BR 7805389 A	24-04-1979
		CA 1107887 A	25-08-1981
		JP 54045394 A	10-04-1979

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02919

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
IPK 6	C08F279/04	C08L55/02 C08L25/12 C08L33/20
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 6 C08F C08L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 415 708 A (MATSUMURA SHOICHI ET AL) 15. November 1983 siehe Anspruch 1	1
A	US 4 478 982 A (MATSUMURA SHOICHI ET AL) 23. Oktober 1984 siehe Anspruch 1	1
A	US 4 120 851 A (CHI HENRY K ET AL) 17. Oktober 1978 siehe Ansprüche 1,19	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 063 (C-099), 22. April 1982 & JP 57 005710 A (SUMITOMO NAUGATUCK CO LTD), 12. Januar 1982 siehe Zusammenfassung	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. September 1998		06/10/1998
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Meulemans, R

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02919

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4415708 A	15-11-1983	JP 1300963 C	14-02-1986
		JP 55092716 A	14-07-1980
		JP 59037006 B	07-09-1984
		GB 2044782 A,B	22-10-1980
US 4478982 A	23-10-1984	JP 1311002 C	11-04-1986
		JP 55092717 A	14-07-1980
		JP 59037007 B	07-09-1984
		GB 2044276 A,B	15-10-1980
US 4120851 A	17-10-1978	AU 520512 B	04-02-1982
		AU 3910778 A	28-02-1980
		BE 869874 A	21-02-1979
		BR 7805389 A	24-04-1979
		CA 1107887 A	25-08-1981
		JP 54045394 A	10-04-1979